

XP 002153448

AN - 1982-58067E [28]

A - [001] 013 02& 038 143 144 151 155 163 166 169 170 171 173 30& 32& 33&
398 447 481 484 50& 512 516 522 575 577 579 597 600 601

AP - JP19800165011 19801124

CPY - KURS

DC - A23 A32 F01

FS - CPI

IC - D01D5/24 ; D01F8/14

KS - 0004 0016 0226 1291 1319 1323 1462 2471 2486 2525 2529 2559 2594 2640
2643 2660 3178 3179 3226

MC - A05-E04E A07-A03 A12-S05B A12-S05C F01-D04 F01-E01A

PA - (KURS) KURARAY CO LTD

PN - JP57089617 A 19820604 DW198228 007pp

- JP62019525B B 19870430 DW198721 000pp

PR - JP19800165011 19801124

XIC - D01D-005/24 ; D01F-008/14

AB - J57089617 The conjugate fibre is of non-coaxial type consisting of
polymer A contg. at least 85 wt.% of polyethylene terephthalate and
polymer B contg. at least 85 wt.% of polytetramethylene terephthalate.
Polymer B assumes reversible alpha-beta crystalline structure under
relaxation and stretching treatments and it is located inside the
spiral of crimp.

- The limiting viscosity numbers of A and B (x and z respectively)
satisfy the following equations. y is $0.248z + 0.218$ to $0.80z$ is
 $0.7-1.35$, where $y = z - x$.
- The spinning is done at 800 to 4000 m/min. and spun fibre is drawn at
the following draw ratio so that polymer B may have double refractive
index of at least 120×10 power -3 .
- HD is $0.9 \times (HD)B$ to $1.2 \times (HD)B$
- where $(HD)B$ is the maximum draw ratio when polymer B is spun under the
same condition. Best method is to effect spinning at 4000 to 10000
m/min..
- Self-crimping conjugate fibre with excellent crimping and dyeing
properties is obtained.

IW - SELF CRIMP CONJUGATE NON COAXIAL TYPE FIBRE COMPRISE POLYMER CONTAIN
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE POLYMER CONTAIN POLY TETRA METHYLENE
TEREPHTHALATE

IKW - SELF CRIMP CONJUGATE NON COAXIAL TYPE FIBRE COMPRISE POLYMER CONTAIN
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE POLYMER CONTAIN POLY TETRA METHYLENE
TEREPHTHALATE

NC - 001

OPD - 1980-11-24

ORD - 1982-06-04

PAW - (KURS) KURARAY CO LTD

TI - Self crimping conjugate non coaxial type fibre - comprises polymer
contg. polyethylene terephthalate and polymer contg.
poly:tetra:methylene terephthalate

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-89617

⑤ Int. Cl.³
D 01 F 8/14

識別記号

庁内整理番号
6768-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月4日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 複合繊維およびその製造法

⑯ 特 願 昭55-165011
⑰ 出 願 昭55(1980)11月24日
⑱ 発 明 者 中川潤洋
倉敷市水江1505-5
⑲ 発 明 者 赤木孝夫
倉敷市酒津1652-2

⑲ 発 明 者 平川清司
倉敷市日ノ出町2-4-41
⑳ 発 明 者 秋山昭次
倉敷市酒津1621
㉑ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
㉒ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

複合繊維およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 85重量%以上がポリエチレンテレフタレートである重合体Aと、85重量%以上がポリテトラメチレンテレフタレートである重合体Bとからなる偏心複合繊維であり、当該繊維の弛緩=緊張処理により重合体Bが $\alpha=\beta$ の結晶構造を可逆的にとり、かつ重合体Bがクリンプ螺旋の内側に位置していることを特徴とする自己縮水性複合繊維。

(2) 85重量%以上がポリエチレンテレフタレートである重合体Aと、85重量%以上がポリテトラメチレンテレフタレートである重合体Bの極限粘度 $[\eta]$ が次式

$$0.248x + 0.128 \leq y \leq 0.80$$

$$0.7 \leq z \leq 1.35$$

(ただし、 x は重合体Bの $[\eta]$ 、 y は重合体Aの $[\eta]$ を x とするととき $y = z \cdot x$ として定

義されるものである。)

を満足する重合体AおよびBを用い、重合体Bの複屈折率 dn_0 が 120×10^{-3} 以上となるように偏心複合紡糸または偏心複合紡糸について延伸することを特徴とする当該繊維の弛緩=緊張処理により重合体Bが $\alpha=\beta$ の結晶構造を可逆的にとり、かつ重合体Bがクリンプ螺旋の内側に位置している自己縮水性複合繊維の製造法。

(3) 特許請求の範囲2において、紡糸速度が $800 \sim 4,000 \text{ m/min}$ であり、与えられた未延伸糸を次式で示す延伸倍率 H/D で延伸することを特徴とする自己縮水性複合繊維の製造法。

$$0.9 \times [H/D]_0 \leq H/D \leq 1.2 \times [H/D]_0$$

(ただし、 $[H/D]_0$ は重合体Bを同一条件で紡糸したときの最大延伸倍率である。)

(4) 特許請求の範囲2において、紡糸速度が $4,000 \sim 10,000 \text{ m/min}$ であることを特徴とする自己縮水性複合繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、弛縮性の良好なポリエステル系自己

縮性複合繊維に関するものであり、より詳しくは、ポリエチレンテレフタレートを主成分とする重合体と、ポリテトラメチレンテレフタレートを主成分とする重合体との偏心複合紡糸繊維に関するものである。

従来、ポリエチレンテレフタレート系重合体の偏心複合紡糸に関する研究は非常に多い。しかし、ポリエチレンテレフタレート(PET)とポリテトラメチレンテレフタレート(PBT)に関する複合繊維の研究は少なく、十分な性能を発揮する条件は見い出されていなかった。例えば、特公昭43-19108号公報には一例としてPETとPBTの偏心複合繊維を633m/minで紡糸し4.216倍延伸し、PBTを安定な弛緩型結晶形態(α 型)にさせると、結晶化により無定形部分の配向は増加し収縮の傾向がより大きくなり、特異的なクリンプが発生することが示されている。ここで、安定な形態とは、溶融させないすべての条件下においてその結晶形態を保持し、加工時、着用時、その他の処理によつて変化しないことを意味し不安

定なものは無収縮成分として不適当であると述べられている。上述した考え方は、ポリトリメチレンテレフタレートには適応されると考えられるが、PBTに関しては本発明者らの検討結果と全く異なっており、おせらく特公昭43-19108号公報ではPBTに関して充分検討されていないための結果と推考される。また、特開昭52-21419号公報には、PBTとPETの偏心複合繊維でPBTが螺旋状縮柄の外側に位置する例が示されているが、PBTが外側に位置する場合は本発明の効果は得られず、良好なストレッチバック性を有する繊維は得られない。

本発明によれば、85重量%以上がPETである重合体Aと85重量%以下がPBTである重合体Bとからなる偏心複合繊維であり弛緩=緊張処理により、重合体Bの結晶形態が $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の転移を可逆的にとり、かつ重合体Bがクリンプ螺旋の内側に位置していることを特徴とする自己縮縮性複合繊維である。

本発明に言う85重量%以上がポリエチレンテ

レフタレートである重合体Aおよび85重量%以上がポリテトラメチレンテレフタレートである重合体Bとは、それぞれ15重量%未満の他成分の共重合成分(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサ-1,4ジメタノール、イソフタル酸、スルホイソフタル酸、ポリアルキレングリコール等の共重合成分)、添加物(例えば、艶消剤、顔料、カーボン、シリカ等)、割電性向上剤(例えば、末端に $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有するポリアルキレングリコール、ドデシルベンゼンスルホン酸等)、触媒剤あるいは染色性改良剤を含んでいてもよい。

本発明に言う α 型および β 型結晶構造とは、X線構造解析による繊維周期(FP)を測定することにより決定される。例えばH. Tadokoroらの報告-Macromolecules 9, 266 (1976), Polymer, preprints, Japan, 28, 1958 (1979)-によれば、 α 構造のFPは11.59Å、 β 構造のFPは13.07Åである。

本発明に言う弛緩、緊張状態とは、外力が作用しておらず縮縮が顕在化している状態を弛緩、伸縮が伸びたところから3~10%伸張した状態を緊張と言ひ、その繰返し処理によつてPBTの結晶構造も可逆的に $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 型の変化をすることを言う。ここで、結晶構造の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の可逆的変化は不連続的に生ずるのではなく、弛緩=緊張処理によつて α と β 構造の割合が連続的に変化し、弛緩状態では α 構造がリッチになり、緊張状態では β 構造がリッチになる。X線回折法により、 α 構造と β 構造を定性的に確認することができる。まず、繊維軸をX線ビームに垂直になるように繊維の平行な束を試料台に取り付け、平板フィルムを設置した広角X線回折カメラにより繊維図を撮映し、子午線に現われる(104)面の回折点の位置を測定することにより容易に行なうことができる。子午線上の回折点の中心からの距離(l)は次式より算出される。

$$l = R \tan 2\theta$$

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{2d} \right)$$

出し、 R は試料とフィルム間の距離、 λ は使用したX線の波長、 d は(104)面の面間隔、 θ はBragg角である。

なお、PBTとPETの複合繊維のX線による繊維図は、PBTとPETの回折点の一部重なるので、その解析には熟練を要する。

本発明における α 、 β 構造の解析を行なうに際して、より簡単に α 、 β 結晶の量を比較するには、赤外線吸収スペクトル解析により行なうことができる。J. M. Wardらの報告-Polymer, 18, 327 (1977)-によれば、 α 構造に起因する吸収は 752 cm^{-1} 、 910 cm^{-1} および $1450\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ に現われ、 β 構造に起因する吸収は 843 cm^{-1} 、 960 cm^{-1} および 1470 cm^{-1} に現われる。従つて、弛緩状態と緊張状態との赤外線吸収スペクトルの吸収ピークを比較することにより、 $\alpha=\beta$ の結晶構造の変化を容易に知ることができる。

本発明の複合繊維は、弛緩=緊張処理により、螺旋捲縮の内側に位置しているPBTの結晶構造が $\alpha=\beta$ の結晶転移を生じる。すなわち、捲縮を

伸ばして緊張状態にすると β 構造に変化するが、緊張を解き弛緩状態にすると、より安定な α 構造に変化し、このとき約13%分子鎖が縮む。しかも、この変化は可逆的に生ずるため、本発明の繊維は従来とは全く異なつた機構により、著しく良好な伸縮性を有するものとなる。

本発明における上述の如き結晶構造が可逆的に $\alpha=\beta$ の変化を行なう繊維を得るには、次の方法によることかできる。

重合体Aと重合体Bは、公知の方法で偏心複合糸される。偏心複合繊維とは、例えば第1図に示す如き中心において点対称となつていない繊維(AまたはB中のHは中を印)を言い、複合比は $A/B=3/7\sim 7/3$ が好ましい。重合体AとBの極限粘度 $[\eta]$ ：フェノールとテトラクロルエタンの等量混合溶液を用い、 $30\pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中でウツペローデ型粘度計で測定)をそれぞれ x 、 z とし、その差を $y=z-x$ とすると、次式

$$0.248x + 0.128 \leq y \leq 0.80$$

$$0.7 \leq z \leq 1.35$$

を満足し、重合体Bの複屈折率 d_n を 120×10^{-3} 以上とすることにより得られる。

一般に複合繊維の $[\eta]$ は両成分の重量平均的値となり、各成分の紡糸後の $[\eta]$ を知ることには難かしいので、あらかじめ同一条件で単成分を紡糸し、紡糸条件と $[\eta]$ の低下率の関係を求めておく必要がある。本発明の繊維を得るに際して、A、B両成分の極限粘度の差 y が上式より小さい場合は、特開昭51-84924号公報に記載されている如く紡糸口金直下での折れ曲り(ニーインク)は小さいか、本発明の $\alpha=\beta$ の転移構造が生じ難く、また延伸のみで良好な捲縮性能のものは得られない。本発明に言う弛緩=緊張により $\alpha=\beta$ 結晶転移を容易に生ずる繊維を得るためには、重合体Bの d_n を 120×10^{-3} 以上とすることが必要であり、より好ましいのは一時的(瞬時)に高度に配向させてはば完全な β 型結晶構造を経たのち弛緩状態にすることである。この場合、弛緩状態ではより完全な α 型構造をとるが、弛緩=緊張処理による $\alpha=\beta$ の転移はより生じやすい。

本発明にかかる繊維を得るに際して、紡糸速度(紡速)は 800 m/min 以上が必要であり、それ以下では本発明に言う $\alpha=\beta$ の転移が容易に生じる構造の繊維は得られない。紡糸速度が $800\sim 4000\text{ m/min}$ では紡糸のみで $d_n \geq 120 \times 10^{-3}$ のものは得られ難いので、延伸することが好ましい。延伸は、紡糸後ポビンに巻取つたのちに行なつても紡糸直結延伸を行なつてもよい。ここで、延伸倍率は前述した如く一時的により完全な β 構造をとらせる意味で重要であり、従来の常識とは全く異なつた条件をとる必要がある。すなわち、重合体Bのみを同一条件で紡糸したときに得られる未延伸糸の最大延伸倍率(切断点までの延伸倍率)を $[HD]$ とすると、複合繊維の延伸倍率 $[HD]$ は $0.9 \times [HD] \leq [HD] \leq 1.2 \times [HD]$ で行なうことが好ましい(この倍率は、単独繊維なら切断するような条件である)。このとき、重合体B(PBT)結晶は瞬時にはば完全な β 構造を経ることになる。延伸温度は高いほうが好ましく、延伸後巻取りあるいは弛緩処理後に

巻取つてもよい。

本発明の繊維を得るのに最も好ましい製造方法は、上記の重合体AとBを同心複合し、それを4,000~10,000 m/minで紡糸することである。従来、同心複合繊維を高速紡糸すると、第2図に示すようにA,B両重合体の分子配向が弱くなり、その差が小となるために延伸性能は劣り、潜在捲縮繊維を得る方法として好ましくないと考えられていた。しかし、本発明のPBT-PET系の複合繊維においては、先述した理由により、PBTの結晶構造がより $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の転移が生じやすくなるために高速であればあるほどより捲縮性能が良好になる。第3図にPETとPBTを単独に紡糸した時の自然収縮率(巻取つた後、フリーの状態にしたときの収縮率)を示す。

PBTは自然収縮率が紡糸速度の上昇とともに非常に大きくなり、PETとの差が増加する。そのため、両者を同心複合紡糸した場合、紡速2,500 m/min以上から紡糸しただけでクリンプが出はじめ、4,000 m/min以上では延伸の必要

のない自己捲縮性複合繊維となる。この自然収縮は、巻取時の緊張状態にある β 型結晶構造からフリーな状態(弛緩状態)にすることにより α 型結晶構造に変化することにより起るものと考えられ、より高速度で紡糸したほうが弛緩状態にしたときにより完全な α 型結晶構造をとる。より完全な α 型結晶構造をとるものほど、再緊張(1~10%伸長)で β 型結晶構造になりやすく、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の転移が生じやすい。

本発明の複合繊維は非常に良好な捲縮性能を有し、しかも染色性が著しく良好なものとなる。本発明に言う染色性良好とは、通常の分散染料(Eastman Polyester Navy Blue 3R-LSW) 5% owf, 浴比1:50で、98℃60分染色したときの染着率(Df)が80%以上であることを言う。

PETとPBTの複合繊維が紡速4,000 m/min以上で延伸不要にして自己捲縮性繊維となり、しかも常圧染色が可能な高染色性を示すということは全く驚くべきことであり、しかもこの捲縮は、

PBTの結晶構造の可逆的な $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移に起因するものであるから弾性回復の著しく優れたものである。紡糸巻取り前のゴデットローラーあるいはプレート等で室温以上、融点以下の熱を与えることは、捲縮性能をより好ましくする働きがある。

本発明の繊維は、フィラメントおよびステープルファイバーいずれの状態でも使用することができ、服物、織物、不織布、カーペット、寝具用として用いることかできる。

以下実施例によつて本発明を説明する。

以下余白

実施例1

A成分として $[\eta] = 0.53$ のPET、B成分として $[\eta] = 1.2$ のPBTを1:1の割合でサイドバイサイド型で複合紡糸を行った。紡糸温度は275℃とし、1,200 m/minで紡糸して150d/24fの未延伸糸を得た。一方、同一紡糸条件でB成分のみを紡糸し、150d/24fの未延伸糸を得、最大延伸倍率(HD)₀および Δn を測定したところ、 $(HD)_0 = 2.8$ 、 $\Delta n = 80 \times 10^{-3}$ であつた。そして、この未延伸糸を切断直前まで伸ばしたとき(HD = 2.8)の Δn は 140×10^{-3} であつた。ついで、前記の複合紡糸未延伸糸を2.8倍(すなわち $HD = (HD)_0$)の延伸倍率で、予熱温度78℃、プレート温度140℃で延伸した。

得られた繊維について以下に示す捲縮性(K_1 , K_2 , K_3)の評価を行なつた。

0.05 g/dの張力で5,000d(片側2,500d)のカセをつくる。カセ作製後に5gの初荷重をかけ5分後にカセの長さ l_0 を測定する。ついで初荷重をかけたまま軽度の熱をかけ水でのらした後、90

この熱水中に浸漬し30分間処理する。浸漬完了後に初荷重を除却し、吊して自然乾燥したのち初荷重(5g)をかけカセの長さ l_1 を測定する。次に500gの主荷重をかけ30秒後にカセの長さ l_2 を測定する。主荷重を除却後に初荷重をかけ30秒後にカセの長さ l_3 を測定する。ついで疲労荷重3,500gを30秒間加え、疲労荷重を除却後に初荷重下で5分間放置後にカセの長さ l_4 を測定する。 K_1 、 K_2 、 K_3 はそれぞれ次式で与えられる。

$$\text{縮縮伸長率 } K_1 (\%) = \frac{l_2 - l_1}{l_1} \times 100$$

$$\text{縮縮回復率 } K_2 (\%) = \frac{l_3 - l_2}{l_2} \times 100$$

$$\text{縮縮収率度 } K_3 (\%) = \frac{l_4 - l_1}{l_1} \times 100$$

測定結果は $K_1 = 46.0\%$ 、 $K_2 = 44.5\%$ 、 $K_3 = 45.9\%$ であり、重合体Bがクリンブ螺旋の内側にあり、複合繊維からなる延伸糸としては全く驚くべき高縮縮性を示した。

比較のため従来のデータを示すと、特公開43-19108号公報実施例7のM-CにおけるPBT-PETの複合繊維は K_1 値に相当するCD(クリンブ発現度)は19%であり、縮縮発現の幾なまし処

理をしたものでも23~33%である。また特公開51-84924号公報実施例1および2に示される結果では、380℃の空气中で強硬処理しても K_1 値は11.7~33.0%である。

本発明の繊維を縮縮が伸びる程度に伸ばし(伸張率: $St = 0\%$)繊維束として広角X線回折による繊維図を撮った。干渉線上に α 構造による(104)と β 構造による(104)の2つの回折点が確認できた。次に、この試料を5%引き伸ばし($St = 5\%$)そのままの状態で同様に繊維図を撮った。このものは、 α 構造による(104)の回折点はほとんど確認できず、 β 構造にもとづく(104)の回折点が強く現れていた。

実施例2、3、4、5および比較例1

実施例1で得られた紡糸原糸を図1に示す延伸比および延伸プレート温度で延伸した。それとともに実施例1におけるB成分のみの未延伸糸について d_{90} を求めた。

表 1

	延伸比 $HD/[HD]_0$	d_{90}	プレート温度 (℃)	K_1 (%)	X線図の(104)面の回折強度			
					St = 0		St = 5	
					α 構造	β 構造	α 構造	β 構造
実施例2	1.00	150×10^{-3}	120	42.3	中	中	小	大
" 3	1.00	140×10^{-3}	200	60.9	大	小	不明	大
" 4	0.95	135×10^{-3}	140	32.5	大	小	小	大
" 5	1.10	$>150 \times 10^{-3}$	140	50.2	中	中	不明	大
比較例1	0.85	115×10^{-3}	140	20.2	大	不明	大	不明

この結果からわかるとおり、 $HD/[HD]_0$ が大きいほど、プレート温度が高いほど K_1 値が大きくなっている。本発明の実施例は、いずれも、緊張処理により $HD/[HD]_0$ が大きいほど、プレート温度が高いほど β 構造が明らかに確認され、良好な縮縮性能が発現されている。もちろん重合体Bはクリンブ螺旋の内側に存在していた。一方、比較例1は緊張処理による β 構造への転移が明確でなく、このものは縮縮性能も従来公知のものとはほぼ同じである。

実施例6、7、8、9および10

A成分として、 $[\eta] = 0.55$ のイソフタレートと5モル%共重合したポリエチレンテレフタレート、B成分として $[\eta] = 1.10$ のPBTをサイドバイサイド型に280℃の紡糸温度で孔径0.6mmで2.4孔のノズルから表2の条件で紡糸し、50d/24fの繊維を得た。なお、表2に d_{90} を併記した。

表 2

例	引き取り率		d_{90}	縮縮性			密度	伸度
	速度 (m/min)	温度 (℃)		K_1	K_2	K_3	(g/d)	(%)
実施例6	4,500	室温	135×10^{-3}	23	17.6	18.8	3.2	4.0
" 7	5,000	室温	145×10^{-3}	24	18.2	17.5	3.8	3.4
" 8	6,000	150	150×10^{-3}	4.3	40.2	39.8	3.5	3.3
" 9	4,500	150	140×10^{-3}	5.5	48.7	49.0	3.7	2.8
" 10	4,500	200	140×10^{-3}	6.0	58.3	57.4	3.4	2.5

得られた繊維は表2に示される如く、本発明の繊維はもはや延伸を必要としない重合体Bがクリンブ螺旋の内側にある自己縮縮性複合繊維であった。

これらの繊維の弛緩状態 ($St = 0$) と緊密状態 ($St = 5$) について赤外線吸光分析 (IR) を行ない、 725cm^{-1} の吸収ピークの高さを100とし、 843cm^{-1} 、 960cm^{-1} 、 $1450 \sim 1460\text{cm}^{-1}$ および 1470cm^{-1} の吸収ピークの高さを測定した結果を表3に示す。

表 3

例	St (%)	IRのピークの高さ比				Df (%)
		843cm^{-1}	960cm^{-1}	$1450 \sim 1460\text{cm}^{-1}$	1470cm^{-1}	
実施例 6	0	6.18	6.77	7.59	9.23	88
	3	8.03	12.0	4.73	15.3	—
" 7	0	5.31	6.07	9.30	7.35	90
	3	10.1	15.0	4.70	18.2	—
" 8	0	5.80	6.77	7.95	9.23	89
	3	9.03	11.5	5.00	16.2	—
" 9	0	6.78	7.01	5.25	9.93	92
	3	11.2	14.3	4.80	16.8	—
" 10	0	4.21	5.90	8.00	7.60	95
	3	12.3	16.2	4.20	18.3	—

実施例 6 ~ 10 は $St = 0$ でも若干 β 構造が含まれており、 $St = 3$ とすると β 構造の結晶がかなり増加していることがわかる。なお、実施例 6

す。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 肇

~ 10 の繊維の染色率 (Df) は 88 ~ 95 % であつて良好な染色性を示した。

比較例 2

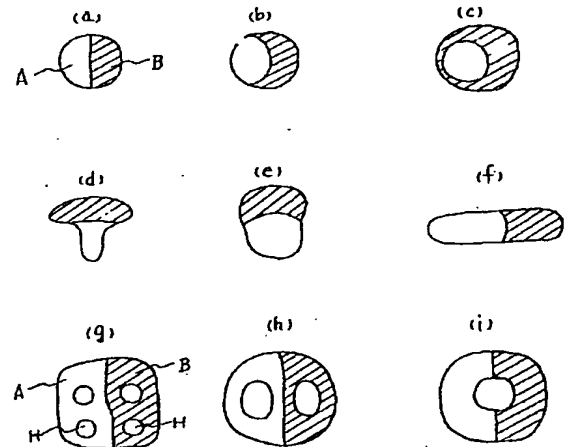
実施例 1 で用いたと同じ A、B 両成分をサイドバイサイド型複合紡糸を行ない、 650m/min で巻取つた。このものを予熱ローラー 75℃、プレート温度 120℃ で 3.4 倍延伸した。得られた繊維の K 値は 8 % であり、実施例 1 と同様に $St = 0$ および $St = 5$ の広角 X 線回折による繊維図を測定したが、いずれも α 型結晶構造であることがわかつた。

なお、同条件で B 成分のみを紡糸したところ、 dn は 6.8×10^{-3} で紡糸後数分で 3 % 以上自発伸長した。この繊維を 3.4 倍延伸したときの dn は 1.15×10^{-3} であつた。

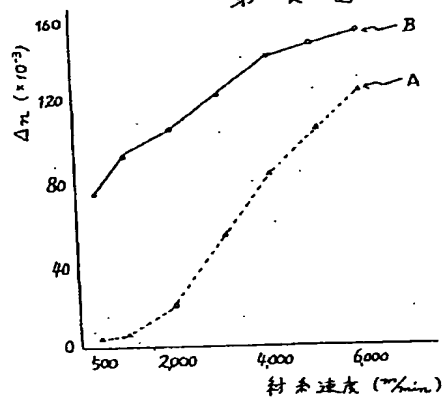
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の偏心複合繊維の断面についての模式図、第 2 図は紡速に対応する重合体 A と B の複屈折 (dn) 変化の状態を示し、第 3 図は紡速に対応する重合体 A と B の自然収縮率の関係を示

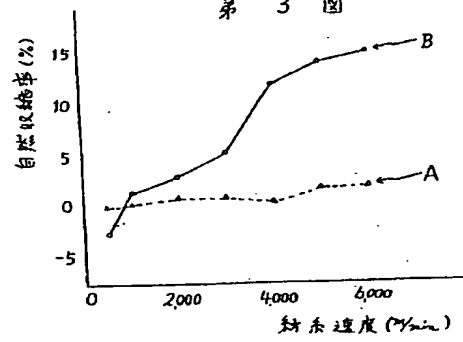
第 1 図



第 2 図



第 3 図



Japanese Unexamined Patent Application Publication

No. 57-89617

Publication Date: June 4, 1982

Application No. 55-165011

Application Date: November 24, 1980

Inventors: NAKAGAWA et al.

Applicant: Kuraray Corporation

SPECIFICATION

1. Title of the Invention: CONJUGATE FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

2. Claims

(1) A self-crimping conjugate fiber comprising a polymer A and a polymer B, both of which are mutually eccentrically arranged to provide a helically crimped structure, wherein the polymer A comprises more than 85% by weight of polyethylene terephthalate; the polymer B comprises more than 85% by weight of polytetramethylene terephthalate; the polymer B reversibly takes its crystalline structures α and β in response to the fiber undergoing relaxation and tensioning; and the polymer B is positioned in the interior of the helically crimped structure.

(2) A process for the production of a self-crimping conjugate fiber comprising a polymer A and a polymer B, both of which are mutually eccentrically arranged to provide a helically crimped structure, wherein the polymer A comprises more than 85% by weight of polyethylene terephthalate; the polymer B comprises more than 85% by weight of polytetramethylene terephthalate; the polymer B reversibly takes its crystalline structures α and β in response to the fiber undergoing relaxation and tensioning; and the polymer B is positioned in the interior of the helically crimped structure, which process comprises the steps of spinning the polymers A and B by one of composite spinning and eccentric composite spinning, wherein prior to spinning, each of the polymers A and B has an intrinsic viscosity meeting the following equations

$$0.248 z + 0.128 \leq y \leq 0.80$$

$$0.7 \leq z \leq 1.35$$

where z denotes $[\eta]$ of the polymer B, and y denotes the equation, $y = z - x$, assuming $[\eta]$ of the polymer A to be x ; and wherein after spinning, the polymer B has a birefringence Δn_B of 120×10^{-3} or above; and subsequently stretching the spun yarn.

(3) A process for the production of a self-crimping

conjugate fiber according to claim 2, wherein the spinning is performed at a spinning speed in the range of from 800 to 4,000 m/min, and the resultant non-stretched yarn is stretched at a stretch ratio represented by the following equation

$$0.9 \times [\text{HD}]_B \leq \text{HD} \leq 1.2 \times [\text{HD}]_B$$

wherein $[\text{HD}]_B$ denotes the maximum stretch ratio of the polymer B when spun under the same conditions.

(4) A process for the production of a self-crimping conjugate fiber according to claim 2, wherein the spinning is performed at a spinning speed in the range of from 4,000 to 10,000 m/min.

3. Detailed Description of the Invention

This invention relates to a polyester-type self-crimping conjugate fiber that excels in crimping. More particularly, the invention relates to an eccentric conjugate fiber in which a polyethylene terephthalate-based polymer and a polytetramethylene terephthalate-based polymer are uniquely combined with each other.

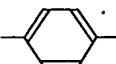
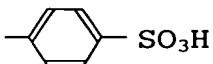
Heretofore, intensive researches have been conducted on the eccentric composite spinning of polyethylene terephthalate-type polymers. Despite this situation, not much study has been made for conjugate fibers composed of

polyethylene terephthalate (PET) and polytetramethylene terephthalate (PBT). No satisfactory means have been yet found in enabling such conjugate fibers to sufficiently produce their properties. One example of an eccentric conjugate fiber of PET and PBT appears for instance in Japanese Examined Patent Application Publication No. 45-19108. This publication discloses that peculiar crimping can be developed by spinning such an eccentric conjugate fiber at a speed of 633 m/min and then by performing stretching up to 4,216 times, thereby placing PBT in a stable crystal form of a relaxed type (in an α structure), so that an amorphous portion is oriented more frequently by crystallization with consequent strong tendency to crimp. Here, the stable form is described as meaning that PBT retains its crystal form under all conditions other than melting and hence does not undergo changes during processing, wearing and various other treatments. On the other hand, PBT when being unstable is stated to be unsuitable for use as a highly shrinkable polymer. The thought like this would presumably be applicable to polytrimethylene terephthalate, but not to PBT; with regard to PBT, however, it is totally in disagreement with the research results according to the present inventors. The above-cited disclosure is apparently due to the insufficiency of studying PBT to the full. Moreover, Japanese Unexamined Patent Application Publication

No. 52-21419 teaches an eccentric conjugate fiber of PBT and PET in which PBT is positioned outwardly of the helically crimped structure. The outward positioning of PBT cannot achieve the advantages of the present invention, nor does it provide a fiber having good stretching properties.

According to the present invention, there is provided a self-crimping conjugate fiber comprising a polymer A and a polymer B, both of which are mutually eccentrically arranged to provide a helically crimped structure, wherein the polymer A comprises more than 85% by weight of polyethylene terephthalate; the polymer B comprises more than 85% by weight of polytetramethylene terephthalate; the polymer B reversibly takes its crystal structure α and β in response to the fiber undergoing relaxation and tensioning; and the polymer B is positioned in the interior of the helically crimped structure.

In this invention, the polymer A comprising more than 85% by weight of polyethylene terephthalate, and the polymer B comprising more than 85% by weight of polytetramethylene terephthalate can contain less than 15% by weight of other copolymerizable components, respectively. Suitable components to be copolymerized are selected for example from among ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, cyclohexane-1,4-dimethanol, isophthalic acid, sulfoisophthalic acid, polyalkylene glycol and the

like. Each of the polymers A and B may also be incorporated with additives such as delusterants, pigments, carbon, silica and the like, antistatic improvers such as polyalkylene glycol terminated with  or , dodecylbenzene sulfonate and the like, flame retardants and dyeing assistants.

The crystalline structures α and β according to the present invention are decided by determining the fiber period (FP) by X-ray analysis. For example, the FP of the crystalline structure α is 11.59 Å, and the FP of the crystalline structure β is 15.07 Å as reported by H. Tadokoro et al. in "Macromolecules", vol. 9, p. 266 (1976) and "Polymer Preprints of Japan", vol. 28, p. 1958 (1979).

The term "relaxation" or "relaxed state" used herein denotes that crimping has been developed without external force applied to the fiber, whereas the term "tensioning" or "tensioned state" used herein denotes that extension has occurred by 3 to 10% from the crimp in the fiber. Repeated interaction of the two states indicates that PBT reversibly changes from the structure α to the structure β . The reversion of PBT between the structure α and the structure β does not takes place discontinuously, but in a continuous state in which the crystalline structure α becomes rich in relaxed condition, and the crystalline structure β becomes rich in tensioned condition. The crystalline structures α

and β can be qualitatively identified with ease by x-ray diffraction; a fibrous flux is first fixed to a specimen holder such that the axis of a fiber is located perpendicularly to an x-ray beam, and a fibrous diagram is photographed with a wide-angle x-ray diffraction camera provided with a flat film. On the fibrous diagram, a point of diffraction is measured at a face (104) found on a meridian. The distance (l) measured centrally from the point of diffraction on the meridian is counted from the following equations

$$l = R \tan 2\theta$$

$$\theta = \sin^{-1} (\lambda / 2d)$$

where R denotes the distance between a specimen and a film, λ denotes the wavelength of an X-ray used, d denotes the face-to-face distance of (104), and θ denotes the Bragg angle.

It is noted that skill is required in analyzing a conjugate fiber of PBT and PET from the fibrous diagram based on an X-ray because the diffraction points between PBT and PET overlap partly with each other on that diagram.

To facilitate the comparison between the structures α and the structure β according to the present invention, infrared absorption analysis may be used. As disclosed in "Polymers" by J. M. Ward et al., vol. 18, p. 327 (1977), the absorptions induced from the crystalline structure α are

found at 752 cm^{-1} , 910 cm^{-1} and $1,450$ to $1,460\text{ cm}^{-1}$, while the absorptions from the crystalline structure β are found at 845 cm^{-1} , 960 cm^{-1} and $1,470\text{ cm}^{-1}$. Thus, the changes between the structure α and the structure β may be easily ascertained by comparing the infrared absorption peaks in a relaxed state with those in a tensioned state.

In the conjugate fiber of the present invention, PBT is positioned inwardly of the helically crimped structure. Due to relaxation and tensioning, PBT causes crystal transformation between the structure α and the structure β . Namely, PBT changes to the structure β in a tensioned state in which the crimp is extended, or PBT changes to the structure α , a more stable structure, in a relaxed state in which tensioning is removed. At this time, the molecular chain shrinks by about 15%. Because these changes are reversible, the conjugate fiber of this invention is markedly superior in shrinking by virtue of its inherent mechanism that is wholly distinct from conventional ones.

The following process can be employed to produce the conjugate fiber of the present invention in which the crystalline structures reversibly change between α and β as described above.

The polymers A and B are subjected to eccentric composite spinning in conventional manner. By the term eccentric conjugate fiber used herein is meant a fiber which

is unsymmetrical about the center of gravity R as shown for example in Fig. 1, and in this figure, H in A or B denotes a hollow portion. The ratio of polymer A to polymer B is preferably in the range of from 3 : 7 to 7 : 3. Each of the polymers A and B has an intrinsic viscosity meeting the following equations

$$0.248 z + 0.128 \leq y \leq 0.80$$

$$0.7 \leq z \leq 1.35$$

where x and z denote the viscosities $[\eta]$ of the polymers A and B, respectively, when measured in a mixed solvent containing an equivalent amount of phenol and tetrachloroethane and in a thermostatic chamber of 30°C with an Ubbelohde viscometer, and y denotes $y = z - x$ which means the difference between x and z. The polymer B has a birefringence Δn_B of 120×10^{-3} or above. When these requirements are satisfied, the conjugate fiber of this invention can be obtained.

In general, the viscosity $[\eta]$ of the conjugate fiber is equivalent to the average weight of the polymers A and B. The polymers A and B are difficult to determine their respective magnitudes of $[\eta]$ after the completion of spinning, and therefore, the relationship between the spinning conditions and the $[\eta]$ drops should be determined in advance by spinning individual polymers under the same spinning conditions. If the parameter y, i.e., the

difference in intrinsic viscosity between the polymers A and B, is smaller than the above equation, then a kneeing phenomenon is less likely to occur as disclosed in Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 51-84924.

This phenomenon indicates that a spun yarn gets kneed at a position directly beneath a spinneret. However, the reversion between α and β according to this invention is less attainable, and this fails to provide a conjugate fiber that can exhibit good crimping upon stretching only. To obtain the conjugate fiber of this invention that gives the reversion between α and β due to relaxation and tensioning, the polymer B should have a Δn of 120×10^{-3} or above. More desirably, orientation should be performed at one time or instantaneously in obtaining a substantially complete crystalline structure β , followed by relaxation. In this instance, the crystalline structure α becomes virtually complete in a relaxed state, thereby facilitating the reversion between α and β due to relaxation and tensioning.

In order to produce the conjugate fiber of the present invention, the spinning speed should be greater than 800 m/min. Failure to observe this speed does not provide a conjugate fiber in which the reversion between α and β easily occurs as in this invention. Spinning speeds of from 800 to 4,000 m/min have difficulty obtaining a conjugate fiber with a Δn_B of $\geq 120 \times 10^{-3}$, and in this case,

stretching is desired. Stretching may be effected after winding up on a bobbin subsequently to spinning, or immediately after spinning. Here, the spinning speed is important, as mentioned above, in the sense that a more complete crystalline structure β can be instantaneously obtained; namely, certain spinning conditions are required which are not known in this art. They are specified to satisfy the equation, $0.9 \times [\text{HD}]_B \leq \text{HD} \leq 1.2 \times [\text{HD}]_B$, wherein $[\text{HD}]_B$ denotes the maximum stretch ratio, i.e., the stretch ratio up to breaking, of the polymer B when spun under the same conditions, and $[\text{HD}]$ denotes the stretch ratio of the conjugate fiber. The above-specified stretch ratio is one in which a single fiber gets broken. When that equation is met, the crystals of the polymer B can instantaneously take an almost complete structure β . Higher spinning temperatures are preferred. Winding up may be effected after spinning or after relaxation.

In producing the conjugate fiber of the present invention, the most preferred process is designed to place the polymers A and B in eccentric formation, followed by spinning at from 4,000 to 10,000 m/min. It has hitherto been thought that when an eccentric conjugate fiber is spun at a high speed, both a polymer A and a polymer B get highly molecularly oriented as shown in Fig. 2 so that the difference in shrink between the two polymers becomes small,

inviting poor crimping and failing to obtain a sufficiently crimped fiber. In the conjugate fiber of PBT and PET according to this invention, the crystalline structure of PBT reversibly changes between α and β more speedily for the foregoing reasons. This means that as the higher the spinning speed, crimping becomes better. Fig. 3 shows the natural shrink, in a free or relaxed state after winding up, of each of PET and PBT individually spun.

PBT reveals a sharp increase in natural shrink with increasing spinning speeds, thus making a great difference with respect to PET. Hence, when PBT and PET undergo eccentric composite spinning, crimping develops only by spinning at from 2,500 m/min, providing a spinning-free self-crimping conjugate fiber at from 4,000 m/min. The natural shrink is presumed to arise from the crystalline structure β that turns into the crystalline structure α when converted to a relaxed state from a tensioned state during winding up. Higher spinning speeds bring about a more complete crystalline structure α . The more the crystalline structure α is complete, it tends to turn into the crystalline structure β upon re-relaxation depending on a stretch of 1 to 10% so that the reversion between α and β readily takes place.

The conjugate fiber of the present invention has noticeably superior crimping and dyeability. The term

superior dyeability used herein denotes that the dye fixing (Df) exceeds 60% when dyeing is performed under the conditions of dye: ordinary disperse dye (Eastman Polyester Navy Blue 3R-LSW), concentration: 5% owf, bath ratio: 1 : 50, temperature: 98°C and time: 60 min.

Surprisingly, the conjugate fiber of PET and PBT according to this invention is of a self-crimping nature without the need for stretching at a spinning speed of 4,000 m/min or higher and is greatly dyeable under atmospheric pressure. Further, this crimping results from the reversion of PBT between the structure α and the structure β so that the conjugate fiber exhibits great elastic recovery. Prior to winding up, heating may be effected with godet rolls or a plate at from room temperature to the melting points of the polymers. This contributes to further improvement in crimping.

The conjugate fiber according to the present invention may be used in filament, staple or fiber form, and it is suitably useful for woven clothing, knitted clothing, carpet, bedding and the like.

The following examples are given to further illustrate the present invention.

Example 1

With the use of PET of $[\eta] = 0.53$ as a component A and PBT of $[\eta] = 1.2$ as a component B, composite spinning was

performed in side-by-side arrangement in a ratio of 1 : 1, at a temperature of 275°C and at a spinning speed of 1,200 m/min, whereby a non-stretched yarn of 150 d/24 f was obtained. On the other hand, the component B alone was spun under the same spinning conditions, thereby obtaining a non-stretched yarn of 150 d/24 f which was measured as to the maximum stretch ratio $[HD]_B$ and Δn_B . $[HD]_B$ was 2.8 and Δn_B 80×10^{-3} . When this non-stretched yarn was stretched immediately before breaking, Δn of $[HD]_B = 2.8$ was determined to be 140×10^{-3} . Subsequently, the above composite-spun non-stretched yarn was stretched at a stretch ratio of 2.8 (namely, $[HD] = [HD]_B$), at a preheating temperature of 78°C and at a plate temperature of 140°C.

Evaluation was made of the resultant fiber for crimping (K_1 , K_2 and K_3) as given below.

A hank of 5,000 d (one side: 2,500 d) was formed at a tension of 0.05 g/d. An initial load of 5 g was then applied to the hank, and the length l_0 of the hank after a lapse of 5 minutes. The hank was slightly twisted with the initial load maintained and then wetted with water, followed by immersion in a hot water of 90°C for 30 minutes. Then, the initial load was removed and air-dried in a suspended posture. The length l_1 of the hank was measured with an initial load of 5 g applied. Thereafter, the length l_2 of the hank was measured upon lapse of 30 seconds after a main

load of 500 g was applied. After removal of the main load, an initial load was applied, and the length l_3 of the hank was measured upon lapse of 50 seconds. A fatigue load of 3,500 g was applied for 30 seconds and then removed, the hank was let to stand for 5 minutes with an initial load applied, followed by measurement of the length l_4 of the hank. K_1 , K_2 and K_3 are represented by the following equations, respectively.

$$\text{crimp extension } K_1 (\%) = l_2 - l_1/l_2 \times 100$$

$$\text{crimp recovery } K_2 (\%) = l_2 - l_3/l_2 \times 100$$

$$\text{crimp fastness } K_3 (\%) = l_2 - l_4/l_2 \times 100$$

The measurements were $K_1 = 46.0\%$, $K_2 = 44.5\%$ and $K_3 = 43.9\%$. The polymer B was found to be present in the interior of the helically crimped structure. Surprisingly high crimping was attained as a stretched yarn composed of a conjugate fiber.

To facilitate comparison, conventional data are provided. With regard to VII-C in Example 7 of Japanese Examined Patent Application Publication No. 43-1911108, a conjugate fiber of PBT and PET shows a crimping development (CD) of as low as 19% that corresponds to K_1 . Even with annealing, CD is from 23 to 33%. According to the results disclosed in Examples 1 and 2 of Japanese Examined Patent Application Publication No. 51-84924, K_2 is from 11.7 to 33.0% even upon relaxation at 380°C in the atmosphere.

The conjugated fiber of this invention was stretched to such an extent that its crimp could be stretched (extension: St = 0%), and a fibrous pattern was obtained as a fibrous flux by wide-angle x-ray diffraction. Two points of diffraction (104) were confirmed on a meridian, one being induced from a crystalline structure α and the other from a crystalline structure β . Then, this specimen was stretched by 5% (St = 5%) and likewise photographed as such, thereby obtaining a fibrous pattern. No crystalline structure α -induced point of diffraction (104) was found, whereas a crystalline structure β -induced point of diffraction (104) was intensely confirmed.

Examples 2 to 5 and Comparative Example 1

The spun base yarn obtained in Example 1 was stretched with the stretch ratios and plate temperatures tabulated in Table 1. Further, measurement was made for Δn_B of the non-stretched yarn of the component B prepared in Example 1.

Table 1

	Stretch ratio HD/[HD] _{1B}	Δn_B	Plate temp. (°C)	K ₁ (%)	Strength at diffraction point of (104) in X-ray diagram			
					St = 0		St = 5	
					α structure	β structure	α structure	β structure
Ex. 2	1.00	150×10^{-3}	120	42.3	average	average	small	large
Ex. 3	1.00	140×10^{-3}	200	60.9	large	small	unknown	large
Ex. 4	0.95	135×10^{-3}	140	32.5	large	small	small	large
Ex. 5	1.10	$>150 \times 10^{-3}$	140	50.2	average	average	unknown	large
Comp. Ex. 1	0.85	115×10^{-2}	140	20.2	large	unknown	large	unknown

As is evident from Table 1, the K_1 value is larger, the larger $HD/[HD]_B$ and the higher the plate temperature. In each of Examples 2 to 5, the crystalline structure β has been clearly ascertained, the larger $HD/[HD]_B$ due to tensioning and the higher the plate temperature so that good crimping development can be attained. The polymer B has of course been present in the interior of the helically crimped structure. Comparative Example 1 failed to clearly reveal a change to a crystalline structure β that arises from tensioning. The level of crimping was similar to those commonly known.

Examples 6 to 10

Polyethylene terephthalate of $[\eta] = 0.55$ copolymerized with 5% by mol of isophthalate, as a component A, and PBT of $[\eta] = 1.10$ as a component B were spun, in side-by-side formation, at a spinning temperature of 280°C and under the conditions of Table 2, from a nozzle provided with 24 holes of 0.6 mm in diameter. Δn_B values are also tabulated in Table 2.

Table 2

Example	Take-off roll		Δn_B	Crimping			Strength (g/d)	Extension (%)
	Speed (m/min)	Temp. ($^\circ\text{C}$)		K_1	K_2	K_3		
Ex. 6	4.500	Room temp.	135×10^{-3}	23	17.6	16.8	3.2	40
Ex. 7	5.000	Room temp.	145×10^{-3}	24	18.2	17.5	3.8	34
Ex. 8	6.000	150	150×10^{-3}	43	40.2	39.8	3.5	33
Ex. 9	4.500	150	140×10^{-3}	55	48.7	49.0	3.7	28
Ex. 10	4.500	200	140×10^{-3}	60	58.3	57.4	3.4	25

As is clear from Table 2, each of the conjugated fibers of this invention has been found to be of a stretch-free self-crimping in nature. The polymer B is present in the interior of the helically crimped structure.

Each such fiber was analyzed in respect of a relaxed state ($St = 0$) and a tensioned state ($St = 3$) by infrared absorption spectrophotometry (IR). With the height of absorption peak at 725 cm^{-1} taken as 100, measurement was made for the heights of absorption peaks at 843 cm^{-1} , 960 cm^{-1} and 1450 to 1460 cm^{-1} with the results tabulated in Table 3.

Table 3

Example	St (%)	Ratio of IR absorption peak				Df (%)
		843 cm^{-1}	960 cm^{-1}	$1450 - 1460\text{ cm}^{-1}$	1470 cm^{-1}	
Ex. 6	0	6.18	6.77	7.59	9.23	88
	3	8.03	12.0	4.73	15.3	-
Ex. 7	0	5.31	6.07	9.30	7.35	90
	3	10.1	15.0	4.70	18.2	-
Ex. 8	0	58.0	6.77	7.95	9.23	89
	3	90.3	11.5	5.00	16.2	-
Ex. 9	0	6.78	7.01	5.25	9.93	92
	3	11.2	14.3	4.80	16.8	-
Ex. 10	0	4.21	5.90	8.00	7.60	95
	3	12.3	16.2	4.20	18.3	-

Examples 6 to 10 contain a slight amount of a crystalline structure β even at $St = 0$, and $St = 3$ shows a considerable increase in such a structure. In Examples 6 to

10, good dyeability is obtained with a dye fixing (Df) of 88 to 95%.

Comparative Example 2

The same polymers as in Example 1, the polymers A and B, were subjected to composite spinning in side-by-side formation, followed by winding up at 650 m/min. Stretching was effected 3.4 times at a preheater temperature of 75°C and at a plate temperature of 120°C. The resultant fiber had a K_1 value of 8%. In the same manner as in Example 1, a fibrous diagram based on wide-angle x-ray diffraction was determined at $St = 0$ and $St = 5$. All points of diffraction were of a crystalline structure α .

The component B alone was spun under the same conditions. The spun yarn revealed a Δn_B of 68×10^{-3} and suffered a natural shrink of more than 3% in several minutes after spinning. The fiber was stretched 3.4 times with a Δn of 115×10^{-2} .

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a schematic cross-sectional view of the conjugate fiber according to the present invention; Fig. 2 represents the relationship between the spinning speed and the birefringence (Δn) of each of the polymers A and B; and Fig. 3 represents the relationship between the spinning speed and the natural shrink of each of the polymers A and B.

Fig. 1

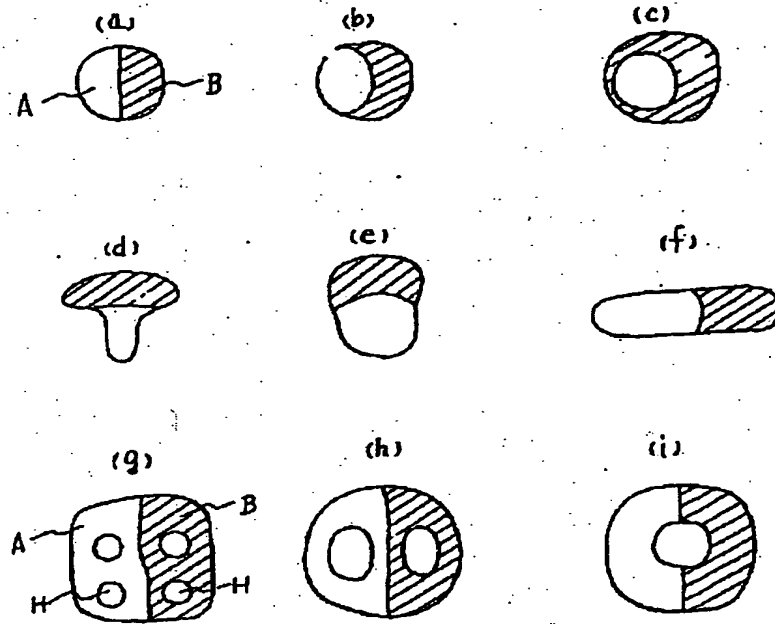


Fig. 2

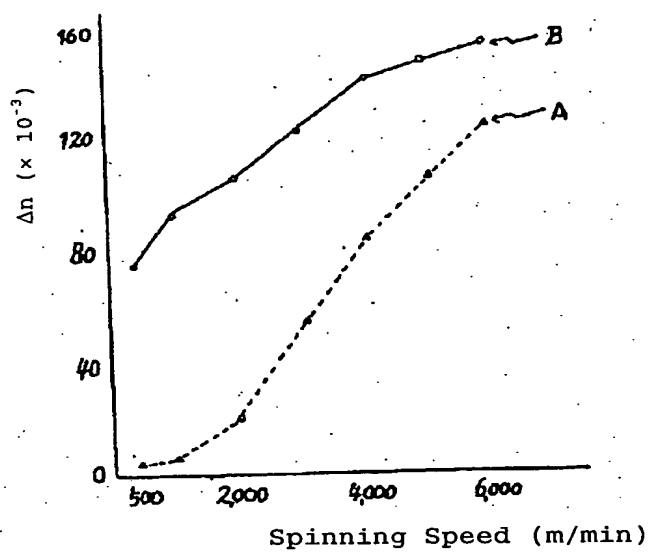


Fig. 3

